

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172423
(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.CI. C23C 14/34
C04B 35/46
C23C 14/08

(21)Application number : 09-339751 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP
(22)Date of filing : 10.12.1997 (72)Inventor : WATANABE KAZUO
MISHIMA TERUSHI
MARUYAMA HITOSHI

(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE HIGH-DENSITY TITANIUM OXIDE TARGET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an electrically conductive high-density titanium oxide target for forming titanium oxide thin film.

SOLUTION: In this method for producing the electrically conductive high density titanium oxide target by subjecting titanium oxide raw material powder to sintering or hot pressing in a nonoxidizing atmosphere, mixed powder obtd. by blending titanium dioxide powder having an anatase type structure (hereinafter referred to as anatase type powder) and titanium dioxide powder having a rutile crystal structure (hereinafter referred to as rutile type powder) in the ratio of $0.01 \leq (\text{anatase type powder}) / (\text{anatase type powder} + \text{rutile type powder}) \leq 1$ and mixing them is used as the titanium oxide raw material powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172423

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 23 C 14/34		C 23 C 14/34 A
C 04 B 35/46		14/08 E
C 23 C 14/08		C 04 B 35/46 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全6頁)

(21)出願番号	特願平9-339751	(71)出願人 000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成9年(1997)12月10日	(72)発明者 渡辺 和男 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(72)発明者 三島 昭史 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(72)発明者 丸山 仁 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内
		(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法

(57)【要約】

【課題】酸化チタン薄膜を形成にするための導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法を提供する。

【解決手段】酸化チタン原料粉末を非酸化雰囲気中で焼結またはホットプレスすることにより導電性高密度酸化チタンターゲットを製造する方法において、前記酸化チタン原料粉末として、アタナーゼ型結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、アタナーゼ型粉末という）とルチル結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、ルチル型粉末という）を、0.01≤（アタナーゼ型粉末）／（アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末）≤1の割合に配合し混合して得られた混合粉末を使用することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン原料粉末をプレス成形して成形体を作製し、得られた成形体を、非酸化雰囲気中で焼結することにより導電性高密度酸化チタンターゲットを製造する方法において、

前記酸化チタン原料粉末は、アタナーゼ型結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、アタナーゼ型粉末という）とルチル結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、ルチル型粉末という）を、 $0.01 \leq$ （アタナーゼ型粉末）／（アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末） ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末を使用することを特徴とする導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法。

【請求項2】 酸化チタン原料粉末を非酸化雰囲気中でホットプレスすることにより導電性高密度酸化チタンターゲットを製造する方法において、

前記酸化チタン原料粉末は、アタナーゼ型結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、アタナーゼ型粉末という）とルチル結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、ルチル型粉末という）を、 $0.01 \leq$ （アタナーゼ型粉末）／（アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末） ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末を使用することを特徴とする導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の方法で製造したことを特徴とする比抵抗： $0.001 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、密度比：95～100%を有し、組成が TiO_x （ $x = 1.800 \sim 1.999$ ）である導電性高密度酸化チタンターゲット。

【請求項4】 請求項3記載の導電性高密度酸化チタンターゲットを用いてスパッタリングして得られた光触媒用酸化チタン膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法、特に光触媒用酸化チタン薄膜を形成するための比抵抗： $0.001 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、密度比：95～100%を有し、組成が TiO_x （ $x = 1.800 \sim 1.999$ ）である導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法に関するものであり、さらに、この製造方法により製造した比抵抗： $0.001 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、密度比：95～100%を有し、組成が TiO_x （ $x = 1.800 \sim 1.999$ ）である導電性高密度酸化チタンターゲットを用いてスパッタリングして得られた酸化チタン薄膜、特に光触媒用酸化チタン薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光触媒用酸化チタン薄膜の成膜方法として、現在、塗布法、蒸着法による成膜方法が主に用いられているが、スパッタリングによる成膜も試みられている。スパッタリングによる成膜方法として、金属チタンによる反応性スパッタリング法および導電性酸化チタン

焼結体ターゲットによる直流スパッタリング法が知られている（特開平4-141577号公報、特開平7-233469号公報、特開平8-134638号公報参照）。

【0003】 金属チタンによる反応性スパッタリング法では、活性なターゲットの表面の酸化反応により早い成膜速度が得られないこと、および僅かな酸素分圧の変化によってターゲット表面に生成する酸化物の影響により安定した膜特性を得ることが難しいなどの問題点があるところから、近年、酸化チタン焼結体ターゲットを用いたスパッタリングによる成膜が主流になりつつある。

【0004】 この酸化チタン焼結体ターゲットを製造するには、原料粉末の酸化チタン粉末を成形して成形体を作製し、この成形体を大気中または還元雰囲気中、温度：1350℃、2時間保持の条件で焼結する方法、または還元雰囲気中、圧力：50～10.0 kg/cm²、温度：1100～1400℃、1時間保持の条件でホットプレスする方法により製造することができる。前記焼結して得られた酸化チタン焼結体またはホットプレスして得られたホットプレス体を熱処理したのち所定のターゲット形状に加工して仕上げる。この様にして得られた酸化チタンターゲットは TiO_x （ $1 < x < 2$ ）の組成となることも知られている。この酸化チタンターゲットは裏面に銅メッキを施したのち純銅製冷却板の上にろう付けされ、スパッタリング装置内部にセットしてスパッタリングし、酸化チタン薄膜を形成する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の酸化チタンターゲットをスパッタリングして酸化チタン薄膜を形成すると、異常放電回数が多く、その結果パーティクルの発生は避けられないという課題があった

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、かかる課題を解決すべく研究を行なった結果、（a）アタナーゼ型結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、アタナーゼ型粉末という）とルチル結晶構造の二酸化チタン粉末（以下、ルチル型粉末という）を、 $0.01 \leq$ （アタナーゼ型粉末）／（アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末） ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末をプレス成形して成形体を作製し、得られた成形体を、非酸化性雰囲気（真空雰囲気または還元性雰囲気）中で焼結する方法、または（b） $0.01 \leq$ （アタナーゼ型粉末）／（アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末） ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末をホットプレスする方法、により得られた酸化チタンターゲットは、高密度かつ導電性に優れ、この酸化チタンターゲットを使用してスパッタリングすると、異常放電回数が少ないところからパーティクルの発生が従来よりも少なく、さらに成膜速度の向上も認められるという知見を得たのである。

【0007】この発明は、かかる知見に基づいて成されたものであって、(1)酸化チタン原料粉末をプレス成形して成形体を作製し、得られた成形体を、非酸化性雰囲気中で焼結することにより導電性高密度酸化チタンターゲットを製造する方法において、前記酸化チタン原料粉末は、アタナーゼ型粉末およびルチル型粉末を $0.01 \leq$ (アタナーゼ型粉末) / (アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末) ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末を使用することを特徴とする導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法、(2)酸化チタン原料粉末を非酸化性雰囲気中でホットプレスすることにより導電性高密度酸化チタンターゲットを製造する方法において、前記酸化チタン原料粉末は、アタナーゼ型粉末およびルチル型粉末を、 $0.01 \leq$ (アタナーゼ型粉末) / (アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末) ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末を使用することを特徴とする導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法、に特徴を有するものである。

【0008】この発明の製造方法により得られた酸化チタンターゲットは、 TiO_x ($x = 1.800 \sim 1.9$) の組成となり、ルチル結晶構造の二酸化チタンの真密度を $4.25 g/cm^3$ とすると、密度比が 95%*

*以上になり、比抵抗も $0.001 \sim 1 \Omega \cdot cm$ となって、導電性に優れかつ高密度となり、この酸化チタンターゲットを用いてスパッタリングすると、成膜速度が大きくかつ異常放電が少ない結果パーティクルの発生が少ないと効果がある。なお、この発明の導電性高密度酸化チタンターゲットの製造方法で用いる酸化チタン原料粉末は、アタナーゼ型粉末およびルチル型粉末を、 $0.5 \leq$ (アタナーゼ型粉末) / (アタナーゼ型粉末+ルチル型粉末) ≤ 1 となるように配合し混合して得られた混合粉末を使用することが一層好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】原料粉末として、平均粒径： $0.5 \mu m$ のアタナーゼ型 TiO_2 粉末および平均粒径： $0.3 \mu m$ のルチル型 TiO_2 粉末を用意し、これらアタナーゼ型 TiO_2 粉末およびルチル型 TiO_2 粉末を、(アタナーゼ型 TiO_2 粉末) / (アタナーゼ型 TiO_2 粉末+ルチル型 TiO_2 粉末) の値が表1に示される値となるように配合し混合することにより混合粉末 A～J を作製した。

【0010】

【表1】

種別	(アタナーゼ型 TiO_2 粉末)	
	(アタナーゼ型 TiO_2 粉末+ルチル型 TiO_2 粉末)	
混合粉末	A	0.01
	B	0.05
	C	0.1
	D	0.2
	E	0.4
	F	0.6
	G	0.8
	H	1.0
	I	*0.005
	J	*0

(*印は本発明外の値を示す)

【0011】実施例1

表1に示される混合粉末A～Jを直径：160mm、厚さ：10mmのゴム型に充填し、圧力：2ton/cm² で冷間静水圧プレス成形して成形体を作製した。この成形体を50メッシュアンダーの高純度グラファイト粉末中に埋め込み、表2および表3に示される条件で真空

焼結することにより本発明法1～8、比較法1および従来法1を実施した。本発明法1～8、比較法1および従来法1により得られた焼結体の比抵抗を直流4端子法により測定した後、さらにチル結晶構造の二酸化チタンの真密度を4.25 g/cm³ とするときの焼結体の密度比を測定し、その結果を表2および表3に示した。

【0012】これら焼結体を直径：125 mm、厚さ：5 mmの寸法に湿式研磨加工し、これを厚さ：10 mmの無酸素銅製パッキングブレーにIn-Sn共晶はんだを用いてはんだ付けしたのち、通常の直流スパッタ装置に取り付け、下記の条件。

基板：Siウエハ（直径：100 mm）、

基板温度：20 °C、

* 基板とターゲットの距離：60 mm、

雰囲気：1.3 × 10⁻² Torr のAr/O₂ 雰囲気
(Ar/O₂ = 9/1)、

直流出力：500 W、

成膜時間：5分、

にてスパッタすることにより前記基板である直径：100 mmのSiウエハ上に酸化チタン薄膜を形成し、異常放電回数および市販のパーティクルカウンターにてSiウエハ上に形成された粒径：0.5 μm以上のパーティクル数を数え、さらに成膜速度を測定し、その結果を表2および表3に示した。

【0013】

＊ 【表2】

番号	混 合 粉 末	焼結条件				ターゲットの特性			スパッタリング評価		
		昇温速度 (°C/分)	キープ温度 (°C)	キープ時間 (hr)	降温速度 (°C/分)	X in TiO _x	比抵抗 (Ω・cm)	密度比 (%)	異常放電回数 (回)	パーティクル数 (個/ウエハ)	成膜速度 (Å/分)
本 発 明 法	1 A	2	1200	3	2	1.98	0.25	95.1	28	62	210
	2 B	2	1300	3	2	1.97	0.13	97.5	16	49	230
	3 C	2	1400	3	2	1.96	0.02	98.0	16	45	240
	4 D	2	1400	5	2	1.96	0.01	98.6	13	41	260
	5 E	3	1200	3	3	1.98	0.24	95.3	26	55	220
	6 F	3	1400	3	3	1.96	0.01	98.1	15	39	240
	7 G	5	1300	3	5	1.97	0.15	97.3	19	53	230

【0014】

【表3】

種別	混 合 粉 末	焼結条件				ターゲットの特性			スパッタリング評価		
		昇温速度 (°C/分)	キープ温度 (°C)	キープ時間 (hr)	降温速度 (°C/分)	X in TiO _x	比抵抗 (Ω・cm)	密度比 (%)	異常放電回数 (回)	パーティクル数 (個/ウェハ)	成膜速度 (Å/分)
本発明法	H	3	1300	5	3	1.97	0.16	97.5	20	52	230
比較法	I	3	1300	5	3	1.98	35	82.1	115	323	110
従来法	J	3	1300	5	3	1.98	83	80.5	151	396	100

【0015】実施例2

表1に示される混合粉末A～Jを内径が130mmのグラファイト製モールドに充填し、表4に示される条件でホットプレスすることにより本発明法9～16、比較法2および従来法2を実施した。本発明法9～16、比較法2および従来法2により得られたホットプレス体の比抵抗を直流4端子法により測定した後、さらにチル結晶構造の二酸化チタンの真密度を4.25g/cm³とするときのホットプレス体の密度比を測定し、その結果を表4に示した。

【0016】これらホットプレス体を直径：125mm、厚さ：5mmの寸法に湿式研磨加工し、これを厚さ：10mmの無酸素銅製パッキングプレーにIn-Sn共晶はんだを用いてはんだ付けしたのち、高周波を重畠した直流スパッタ装置に取り付け、下記の条件、

基板：Siウエハー（直径：100mm）、

基板温度：20°C、

20 基板とターゲットの距離：60mm、

雰囲気：1.3×10⁻²TorrのAr/O₂雰囲気
(Ar/O₂=9/1)、

直流出力：500W、

成膜時間：5分、

にてスパッタすることにより前記基板である直径：100mmのSiウエハー上に酸化チタン薄膜を形成し、異常放電回数および市販のパーティクルカウンターにてSiウエハー上に形成された粒径：1μm以上のパーティクル数を数え、さらに成膜速度を測定し、その結果を表4に示した。

【0017】

【表4】

種別	混合粉末	ホットプレス条件				ターゲットの特性			スパッタリング評価		
		昇温速度 (°C/分)	キープ温度 (°C)	キープ時間 (hr)	圧力 (Kgf/cm ²)	X in TiO _x	比抵抗 (Ω·cm)	密度比 (%)	異常放電回数 (回)	パーティクル数 (個/ウェハ)	成膜速度 (Å/分)
本発明法	9 A	10	1100	3	150	1. 99	0. 51	96. 3	12	35	240
	10 B	10	1100	3	200	1. 99	0. 43	98. 8	15	42	260
	11 C	10	1100	3	300	1. 99	0. 36	99. 5	8	26	270
	12 D	10	1100	5	150	1. 99	0. 45	96. 8	13	37	240
	13 E	10	1200	3	150	1. 98	0. 06	99. 0	7	25	260
	14 F	10	1300	3	150	1. 97	0. 01	100	5	18	280
	15 G	10	1100	3	300	1. 99	0. 31	99. 8	6	20	280
	16 H	5	1100	3	300	1. 99	0. 38	99. 7	5	17	280
比較法2	I	10	1100	3	150	1. 99	10	91. 3	51	136	180
従来法2	J	10	1100	3	150	1. 98	3	88. 5	83	215	150

【0018】

【発明の効果】表1～表4に示される結果から、(アタナーゼ型TiO₂粉末)／(アタナーゼ型TiO₂粉末+ルチル型TiO₂粉末)の割合が0.01～1となるように配合し混合して得られた混合粉末を用いる本発明法1～16により作られたターゲットは、比抵抗が0.001～1Ω·cmで導電性に優れかつ密度比が95%以上の高密度を有するターゲットを製造することができ、このターゲットはスパッタリングに際して異常放電回数が少ない結果パーティクル発生が少なく、成膜速度が大

きいことが分かる。しかし、(アタナーゼ型TiO₂粉末)／(アタナーゼ型TiO₂粉末+ルチル型TiO₂粉末)の割合が0.01未満の混合粉末を用いる比較法1～2および従来法1～2で得られたターゲットは密度が低い結果、パーティクル発生が極めて多く成膜速度も低いことが分かる。

【0019】上述のように、この発明は、光触媒用酸化チタン薄膜を効率よく形成するための導電性高密度ターゲットの製造方法を提供することができ、産業の発展に大いに貢献し得るものである。